

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
 EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
 Intellectuelle
 Bureau international



(43) Date de la publication internationale
 23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
 WO 03/086492 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

A61L 15/46, A01N 59/16, 37/36

BOURGEOIS, Michel [FR/FR]; 13 Rue de Montbrillant,
 F-69003 LYON (FR). NORMAND, Xavier [FR/FR]; La
 Croix Matillon, F-69770 MONTROTTIER (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/01194

(74) Mandataires : NEVANT, Marc etc.; Cabinet Beau de
 Lomenie, 158, Rue de l'Université, F-75340 PARIS Cedex
 07 (FR).

(22) Date de dépôt international : 15 avril 2003 (15.04.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (national) : CA, US.

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
 CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
 IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

02/04665

15 avril 2002 (15.04.2002) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
 revendications, sera republiée si des modifications sont re-
 çues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : GEOR-
 GIA-PACIFIC FRANCE [FR/FR]; 11 Route Industrielle,
 F-68320 KUNHEIM (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRET,
 Bruno [FR/FR]; 16 Rue de Neufeld, F-68920 WINTZEN-
 HEIM (FR). ROUSSIN-MOYNIER, Yves [FR/FR]; 4
 Rue André Malraux, F-68920 WINTZENHEIM (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
 tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
 abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
 la Gazette du PCT.

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: USE OF METALLIC GLUCONATE SALTS IN THE PRODUCTION OF ANTIMICROBIALY ACTIVE
 SUBSTRATES

(54) Titre : UTILISATION DE SELS METALLIQUES DU GLUCONATE POUR LA FABRICATION DE SUBSTRATS A AC-
 TIVITE ANTIMICROBIENNE

(57) Abstract: The invention relates to the use of metallic gluconate salts as an antimicrobial agent in the production of fibre-based,
 especially cellulose fibre-based, substrates. The invention also relates to fibre-based, especially cellulose fibre-based, substrates
 comprising said metallic salts as antimicrobial agents.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet l'utilisation de sels métalliques du gluconate comme agent antimicrobien pour la fabrication
 de substrats à base de fibres notamment cellulosiques. L'invention a également pour objet des substrats à base de fibres notamment
 cellulosiques comprenant lesdits sels métalliques à titre d'agents antimicrobiens.



WO 03/086492 A1

UTILISATION DE SELS METALLIQUES DE GLUCONATE POUR
LA FABRICATION DE SUBSTRATS A ACTIVITE
ANTIMICROBIENNE.

L'invention a pour objet l'utilisation de sels métalliques particuliers pour la fabrication de substrats, à base de fibres notamment cellulosiques,
5 à activité antimicrobienne, notamment antibactérienne et antifongique.

L'invention trouve notamment application dans le domaine sanitaire, hygiénique et alimentaire.

Le brevet EP-B-113 254 décrit un non-tissé comprenant une nappe de fibres textiles, un liant à base de polymère pour lier ensemble ces
10 fibres, et une faible quantité d'un agent antimicrobien incorporée dans ce liant ; ledit agent antimicrobien étant avantageusement choisi parmi les nitriles aromatiques halogénés, le sulfate d'imazalile, le 3,5,3',4'-tétrachlorosalicylanilide ou l'hexachlorophène.

Le brevet EP-B-431 002 décrit un tissu pour la désinfection ou le
15 blanchiment, qui comprend une première et une seconde couches de substrat liées ensemble avec un polymère adhésif et entre lesquelles sont retenues des particules solides, lesdites particules comprenant un agent libérant du chlore.

La demande de brevet WO-A-01 32138 concerne l'utilisation d'un
20 agent antimicrobien pour la fabrication d'un article d'essuyage jetable pour réduire le nombre de microbes transférés vers la main lorsqu'on essuie une surface avec ledit article. L'agent antimicrobien est choisi parmi les composés phénoliques, isothiazolinone, pyrazole ou ammonium quaternaire, les agents oxydants, les quinoléines, les guanidines ou les
25 aldéhydes.

Par ailleurs, on connaît les propriétés antiseptiques ou comme source d'apport ou supplément, du gluconate de zinc, du gluconate de cuivre et du gluconate d'argent.

Il a maintenant été trouvé de manière inattendue, et c'est le
30 fondement de la présente invention, que des substrats comprenant

certains sels métalliques du gluconate possèdent une activité antimicrobienne.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet l'utilisation du gluconate de zinc, d'argent ou de cuivre comme agent antimicrobien, notamment antibactérien et antifongique, pour la fabrication de substrats à base de fibres notamment cellulosiques. Le sel de gluconate préféré selon l'invention est le gluconate de zinc.

Par "substrat à base de fibres notamment cellulosiques", on entend au sens de la présente invention un substrat constitué en partie de fibres cellulosiques et plus précisément d'au moins 50 % en masse, de préférence d'au moins 80 % en masse, de fibres cellulosiques, lesquelles peuvent être éventuellement mélangées à des fibres synthétiques. Dans le cas d'un mélange, la teneur en fibres synthétiques du substrat peut être de environ 5 à environ 40 % en masse.

Les substrats conformes à l'invention comprennent en particulier les non-tissés à base de fibres papetières obtenus par voie sèche, et la ouate de cellulose à base de fibres papetières obtenue par voie humide, également dénommée « papier tissue ».

Par « papier tissue », on entend au sens de la présente invention des produits fabriqués à partir de papier crêpé ou non crêpé, sec et léger, tels que du papier toilette, des mouchoirs, des essuie-mains, des lingettes, des papiers absorbants, des serviettes.

Les non-tissés sont des feuilles ou nappes de fibres orientées dans une direction ou au hasard et liées par des moyens mécaniques (de friction), des moyens chimiques (apport d'adhésif) ou thermiques.

Le procédé d'obtention des non-tissés à base de fibres papetières par voie sèche consiste, de manière bien connue de l'homme du métier, à traiter des pâtes papetières afin de les défibrer à sec, à former un voile sur une toile de formation où les fibres individualisées sont réparties au hasard par voie aéraulique, à apporter un liant thermoplastique qui va

pénétrer dans le voile ainsi formé permettant aux fibres de se lier entre elles, puis à sécher et à réticuler. Le liant thermoplastique peut être constitué de latex, comme par exemple un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), ou de fibres thermoliantes. Une feuille de non-
5 tissé obtenue par ce procédé a généralement un grammage d'environ 40 à 120 g/m².

Le procédé d'obtention de la ouate de cellulose à base de fibres papetières par voie humide consiste, de manière bien connue de l'homme du métier, à déposer des fibres papetières en suspension dans l'eau sur
10 une toile pour former une feuille, égoutter la feuille puis la transférer sur un feutre qui va permettre de l'appliquer avec une presse contre un cylindre de séchage où elle est séchée. La feuille est ensuite décollée du cylindre de séchage et est crêpée au moyen d'une lame formant râcle, puis mise en bobine en attente d'une transformation en produit fini. La
15 liaison entre les fibres papetières est réalisée au moyen de liaisons hydrogène lors de la phase humide de fabrication de la feuille.

La phase de transformation consiste par exemple à assembler plusieurs feuilles ou plis d'ouate de cellulose par calandrage, gaufrage et collage le cas échéant, afin d'obtenir des produits en papier absorbant
20 d'un grammage allant d'environ 8 à 60 g/m².

Conformément à l'invention, le substrat comprend un agent antimicrobien, notamment antibactérien et antifongique, tel que défini ci-dessus.

Ainsi, selon un second aspect, l'invention a pour objet un substrat à
25 base de fibres notamment cellulosiques comprenant, à titre d'agent antimicrobien, du gluconate de zinc, d'argent ou de cuivre, le gluconate de zinc étant préféré.

L'agent antimicrobien peut être incorporé dans le substrat par exemple par pulvérisation d'un mélange liquide liant thermoplastique +
30 agent antimicrobien sur le substrat, ou bien encore par imprégnation ou

enduction du substrat avec le mélange précité, ces techniques étant bien connues de l'homme du métier. Lorsque la technique de pulvérisation est mise en œuvre, la quantité de mélange pulvérisé sur le substrat est généralement comprise entre environ 12 et 24 g/m².

5 La concentration en agent antimicrobien dans le produit fini est d'environ 0,01 à 10 % en masse, de préférence d'environ 0,05 à 1 % en masse. Ceci correspond à une concentration en matière sèche de l'agent antimicrobien d'environ 0,006 à 6 g/m², de préférence d'environ 0,03 à 0,6 g/m².

10 Le substrat conforme à l'invention présente les avantages suivants :
- il possède un large spectre d'activité sur les micro-organismes gram-négatifs (par exemple *Pseudomonas aeruginosa*) et sur les micro-organismes gram-positifs (par exemple *Staphylococcus aureus*) ;
- il possède une innocuité alimentaire.

15 De ce fait, le substrat conforme à l'invention, comprenant un sel métallique de gluconate à titre d'agent antimicrobien, trouve notamment application :

- dans des articles sanitaires, comme essuie-mains, papier toilette, mouchoirs, lingette imprégnée, papier absorbant ;
- 20 - dans des articles d'hygiène féminine, par exemple comme composant (matelas absorbant) pour serviette hygiénique, ou pour bébés, comme lingette imprégnée ;
- dans des emballages alimentaires, comme papier absorbant pour barquette à viande.

25

L'invention sera illustrée à l'aide des exemples et tests suivants. Dans ces exemples et tests, on utilise les abréviations suivantes :

AN = souche *Aspergillus niger* ATCC 16404

CA = souche *Candida albicans* ATCC 10231

30 EC = souche *Escherichia coli* ATCC 11229

PA = souche *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027

SA = souche *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

(ATCC = American Type Culture Collection)

CMI = Concentration Minimum Inhibitrice

5 EVA = copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle

UFC = Unité Formant Colonie

ZI = zone d'inhibition

10 L'activité antimicrobienne des substrats conformes à l'invention est évaluée qualitativement et quantitativement d'après les normes détaillées ci-dessous.

Evaluation qualitative

15 a) Norme suisse SNV 195 920 : Etoffes – Contrôle de l'activité antibactérienne : Test de diffusion dans de l'agar

Des éprouvettes de 25 à 30 mm de diamètre de substrat, traité avec l'agent antimicrobien selon l'invention, sont déposées sur une double couche de gélose nutritive,ensemencée avec les bactéries tests et l'ensemble est incubé pendant 18 h/24 h à 37°C.

20 Ensuite, la zone d'inhibition autour de l'éprouvette est mesurée et se calcule en divisant par 2 la différence entre le diamètre total de l'éprouvette augmentée de la zone d'inhibition et le diamètre de l'éprouvette.

25 L'éprouvette est retirée de la zone de contact observée en appréciant le développement bactérien permettant de différencier plusieurs niveaux d'efficacité.

Les souches utilisées dans ce test sont les suivantes:

- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

- *Escherichia coli* ATCC 11229

30 - *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027

b) Norme suisse SNV 195 921 : Etoffes – Contrôle de l'activité antifongique : Test de diffusion dans de l'agar

Des éprouvettes de 25 à 30 mm de diamètre de substrat traité sont déposées sur une double couche de gélose nutritive,ensemencées avec
5 les bactéries tests et l'ensemble est incubé.

Ensuite, la zone d'inhibition autour de l'éprouvette est mesurée et se calcule en divisant par 2 la différence entre le diamètre total de l'éprouvette augmentée de la zone d'inhibition et le diamètre de l'éprouvette.

10 L'éprouvette est retirée de la zone de contact observée en appréciant le développement bactérien permettant de différencier plusieurs niveaux d'efficacité.

Les souches utilisées dans ce test sont les suivantes :

- *Aspergillus niger* ATCC 16404
- 15 - *Candida albicans* ATCC 10231

Evaluation quantitative

Norme AFNOR XPG 39010 : Propriétés des étoffes – Etoffes et surfaces polymériques à propriétés antibactériennes – Caractérisation et mesure de
20 l'activité bactériostatique (inoculation des éprouvettes par transfert)

Cette norme permet de déterminer l'activité bactériostatique à la surface des étoffes et des surfaces polymériques agissant par contact ou par diffusion de l'actif antibactérien, que les étoffes soient hydrophiles ou hydrophobes.

25 L'essai est effectué après un cycle d'entretien ou non (usage unique).

Les échantillons sont lavés afin d'éliminer les traces d'ensimage et d'obtenir un produit hygiéniquement propre.

Les éprouvettes sont déposées sur la surface gélosée d'une boîte de Pétri inoculée par inondation avec 1 ml de suspension bactérienne de 1 à 3.10^6 – UFC/ml.

Le contact substrat-gélose est assuré à l'aide d'un cylindre en acier inoxydable de 200 g pendant 1 minute.

L'éprouvette est déposée dans une boîte de Pétri stérile, face ensemencée vers le haut, et l'ensemble est incubé à 37°C en chambre humide pendant 24 heures ou une semaine.

L'éprouvette est placée dans un sachet stérile. 20 ml de diluant contenant un neutralisant sont ajoutés. L'ensemble est malaxé dans un appareil de type "Stomacher" 1 minute sur chaque côté.

Cette procédure est aussi appliquée à des éprouvettes de coton non traité (servant de témoin).

Expression des résultats

Les concentrations bactériennes sont exprimées en :

- UFC (Unités Formant Colonies),
- log d'UFC,
- différence de log d'UFC : $\Delta_{24h} = \log(\text{UFC}_{24h}) - \log(\text{UFC}_{0h})$

$$\Delta_{1\text{sem.}} = \log(\text{UFC}_{1\text{sem.}}) - \log(\text{UFC}_{0h})$$

La condition pour qu'un substrat soit bactériostatique selon la norme XPG 39010 est :

$$-2 < \Delta_{24h} < +2$$

$$-2 < \Delta_{1\text{sem.}} < +2$$

L'efficacité antimicrobienne est meilleure dans la plupart des exemples donnés ci-après.

Plus le Δ_{24h} ou $\Delta_{1\text{ sem}}$ est inférieur à +2, voire inférieur à -2, plus le nombre de bactéries tuées sur le substrat par l'agent antimicrobien est important, et plus le substrat est bactéricide.

Lorsque le nombre d'UFC est proche de zéro ou égal à zéro, le substrat est bactéricide.

Exemple 1 : Préparation d'un substrat en non-tissé

On prépare une solution contenant 0,2 g de gluconate de zinc, 9,8 g d'EVA et 9,8 g d'eau. Cette solution est pulvérisée (12 g/m²) sur la face intérieure d'un non-tissé à 120 g/m², séparé en deux. Ce non-tissé est à base de fibres exclusivement papetières et obtenu par voie sèche en utilisant comme liant de l'EVA. La concentration en gluconate de zinc dans le produit fini est de 0,2 % en masse.

Exemple 2 : Préparation d'un substrat en non-tissé

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant un non-tissé à base de fibres exclusivement papetières et obtenu par voie sèche en utilisant comme liant de l'EVA, qui a été imprégné à 300 % d'une lotion standard pour lingettes bébé avant l'étape de pulvérisation.

Exemple 3 : Préparation d'un substrat en non-tissé

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant un non-tissé à 120 g/m² séparé en deux et traité sur une face par de l'EVA. Ce non-tissé est à base de fibres exclusivement papetières et obtenu par voie sèche en utilisant comme liant de l'EVA. La solution de gluconate de zinc et d'EVA telle que décrite à l'exemple 1 est appliquée par pulvérisation sur la face non traitée du non-tissé.

Exemple 4 : Préparation d'un substrat en non-tissé

Un non-tissé à 60 g/m² est traité industriellement par pulvérisation de la solution de gluconate de zinc et d'EVA décrite à l'exemple 1 sur les deux faces. Ce non-tissé est à base de fibres exclusivement papetières et obtenu par voie sèche en utilisant comme liant de l'EVA.

Test 1 : Mesures de CMI du gluconate de zinc

Les CMI sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 1

Souche	SA	PA	EC	CA	AN
CMI (ppm)	5000	12 500	6250	3 120	6250

- 5 **Test 2** : Mise en évidence de l'activité antibactérienne et anti-fongique de substrats selon l'invention

On a testé les activités des substrats des exemples 1 et 2 selon les normes suisses SNV 195 920 et, respectivement, SNV 195 921. Les résultats sont présentés dans le Tableau suivant.

10

Tableau 2

Souche	EC	PA	CA	AN
Exemple 1	ZI = 0	ZI = 0	ZI = 0	ZI = 0
Exemple 2	ZI = 0	ZI = 0	ZI = 0	ZI = 0

- 15 Ces résultats montrent que le gluconate de zinc ne migre pas. Les substrats selon l'invention peuvent donc trouver application notamment dans le domaine alimentaire, par exemple comme papier absorbant pour barquette à viande.

Test 3 : Mise en évidence de l'activité antibactérienne d'un substrat selon l'invention

- 20 On a testé l'activité du substrat de l'exemple 1 sur les souches *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 et *Escherichia coli* ATCC 11229 selon la norme AFNOR XPG 39010 en utilisant, comme gélose, de la gélose Columbia (commercialisée par Bio-

Mérieux), comprenant 5 % en masse de sang de mouton. Les résultats sont présentés dans les Tableaux suivants.

Tableau 3 (*Staphylococcus aureus*)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 1	4,80	0,00 ❶	-4,80
Témoin	4,83	8,64	3,81

- 5 ❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

Tableau 4 (*Pseudomonas aeruginosa*)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 1	5,26	0,00 ❶	-5,26
Témoin	5,19	9,69	4,50

- 10 ❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

Tableau 5 (*Escherichia coli*)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 1	5,15	0,00 ❶	-5,15
Témoin	5,06	9,41	4,35

- 15 ❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

Test 4 : Mise en évidence de l'activité antibactérienne d'un substrat selon l'invention

- 20 On a testé l'activité du substrat de l'exemple 3 sur les souches *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 selon la norme AFNOR XPG 39010 en utilisant, comme gélose, de la

gélose Columbia comprenant éventuellement 5 % en masse de sang de mouton. Les résultats sont présentés dans les Tableaux suivants.

Tableau 6 (*Staphylococcus aureus*, gélose au sang)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 3	5,11	0,00 ❶	-5,11
Témoin	5,13	8,18	3,05

- 5 ❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

Tableau 7 (*Pseudomonas aeruginosa*)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 3	5,08	0,79	-4,29
Témoin	4,94	9,10	4,16

10 Tableau 8 (*Pseudomonas aeruginosa*, gélose au sang)

Substrat testé	Log (UFC _{0h})	Log (UFC _{24h})	Δ_{24h}
Exemple 3	5,09	1,62	- 3,47
Témoin	5,02	9,64	4,62

Test 5 : Mise en évidence de l'activité antibactérienne d'un substrat selon l'invention.

- 15 On a testé l'activité du substrat de l'exemple 4 sur les souches *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 selon la norme AFNOR XPG 39010, en utilisant de la gélose Columbia comprenant 5 % en masse de sang de mouton (trois éprouvettes de l'exemple 4 et deux éprouvettes du témoin ont été testées). Les résultats sont présentés dans les Tableaux suivants.

TABLEAU 9 (*Staphylococcus aureus*)

Temps d'incubation			0 h			24 h				
Substrat testé	Eprouvette	UFC	log(UFC _{0h})	Ecart type	Moyenne	UFC	log(UFC _{24h})	Ecart type	Moyenne	Δ _{24h} (moy.)
Exemple 4	1	9,98.10 ⁴	5,00	0,07	5,07	0,00	0,00 ❶	1,76	❷	- 5,07
	2	1,34.10 ⁵	5,13			1,12.10 ³	3,05			- 2,02
	3	1,23.10 ⁵	5,09			0,00	0,00			- 5,07
Témoïn	1	8,41.10 ⁴	4,93	0,12	5,01	5,24.10 ⁸	8,72	0,12	8,80	3,79
	2	1,25.10 ⁵	5,10			7,69.10 ⁸	8,89			

❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

❷ La moyenne n'a pas été calculée, car la différence des valeurs extrêmes des logarithmes est supérieure à 1.

TABLEAU 10 (*Staphylococcus aureus*)

Temps d'incubation		0 h				1 semaine				
Substrat testé	Eprouvette	UFC	log(UFC _{0h})	Ecart type	Moyenne	UFC	log(UFC _{1sem.})	Ecart type	Moyenne	Δ _{1sem.} (moy.)
Exemple 4	1	9,98.10 ⁴	5,00	0,07	5,07	0,00	0,00	0,00	0,00	- 5,07
	2	1,34.10 ⁵	5,13			0,00	0,00 ❶			
	3	1,23.10 ⁵	5,09			0,00	0,00			
Témoin	1	8,41.10 ⁴	4,93	0,12	5,01	5,95.10 ⁷	7,77	0,16	7,89	2,88
	2	1,25.10 ⁵	5,10			1,01.10 ⁸	8,01			

❶ Lorsque le nombre d'UFC est égal à zéro, arbitrairement le log(UFC) est égal à 0.

TABLEAU 11 (*Pseudomonas aeruginosa*)

Temps d'incubation		0 h				24 h				
Substrat testé	Eprouvette	UFC	log(UFC _{0h})	Ecart type	Moyenne	UFC	log(UFC _{24h})	Ecart type	Moyenne	Δ _{24h} (moy.)
Exemple 4	1	1,44.10 ⁵	5,16	0,01	5,16	0,00	0,00	0,00	0,00	- 5,16
	2	1,47.10 ⁵	5,17			0,00	0,00 ①			
	3	1,43.10 ⁵	5,15			0,00	0,00			
Témoïn	1	1,41.10 ⁵	5,15	0,08	5,10	3,84.10 ⁹	9,58	0,01	9,59	4,49
	2	1,10.10 ⁵	5,04			3,95.10 ⁹	9,60			

Les résultats des Tableaux 3 à 11 montrent l'excellente activité antibactérienne des substrats conformes à l'invention.

REVENDICATIONS

1. Utilisation du gluconate de zinc, d'argent ou de cuivre comme agent antimicrobien pour la fabrication de substrats à base de fibres notamment cellulosiques.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le substrat est à base de fibres papetières.
3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle le substrat est un article sanitaire, un article hygiénique ou un article pour emballage alimentaire.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la concentration en agent antimicrobien dans le substrat est de environ 0,01 à 10 %, de préférence de environ 0,05 à 1 % en masse.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent antimicrobien est le gluconate de zinc.
6. Substrat à base de fibres notamment cellulosiques comprenant du gluconate de zinc, d'argent ou de cuivre à titre d'agent antimicrobien.
7. Substrat selon la revendication 6, qui est un article sanitaire tel que essuie-mains, papier toilette, mouchoir, lingette imprégnée ou papier absorbant.
8. Substrat selon la revendication 6, qui est un article pour hygiène féminine, tel qu'un matelas absorbant, ou pour bébé, tel qu'une lingette imprégnée.

9. Substrat selon la revendication 6, qui est un article pour emballage alimentaire, tel qu'un non-tissé ou papier absorbant pour barquette à viande.

10. Substrat selon la revendication 6, qui est un non-tissé à base de fibres papetières obtenu par voie sèche.

11. Substrat selon l'une des revendications 6 à 10, qui comprend de environ 0,01 à 10 %, de préférence de environ 0,05 à 1 % en masse d'agent antimicrobien.

12. Substrat selon l'une des revendications 6 à 11, dans lequel l'agent antimicrobien est le gluconate de zinc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/46 A01N59/16 A01N37/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 26808 A (PROCTER & GAMBLE) 25 June 1998 (1998-06-25) page 2, line 12 -page 4, line 29 ---	1-12
A	DE 34 43 985 A (ROBUGEN GMBH PHARMAZEUTICHE FABRIK) 5 June 1986 (1986-06-05) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01194

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9826808	A	25-06-1998	AU 739247 B2	04-10-2001
			AU 5597298 A	15-07-1998
			EP 0946209 A2	06-10-1999
			JP 2000505692 T	16-05-2000
			WO 9826808 A2	25-06-1998
<hr/>				
DE 3443985	A	05-06-1986	DE 3443985 A1	05-06-1986
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No

PCT/FR 03/01194

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61L15/46 A01N59/16 A01N37/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61L A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 26808 A (PROCTER & GAMBLE) 25 juin 1998 (1998-06-25) page 2, ligne 12 -page 4, ligne 29 ---	1-12
A	DE 34 43 985 A (ROBUGEN GMBH PHARMAZEUTICHE FABRIK) 5 juin 1986 (1986-06-05) -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/09/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fort, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 03/01194

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9826808	A	25-06-1998	AU 739247 B2	04-10-2001
			AU 5597298 A	15-07-1998
			EP 0946209 A2	06-10-1999
			JP 2000505692 T	16-05-2000
			WO 9826808 A2	25-06-1998
DE 3443985	A	05-06-1986	DE 3443985 A1	05-06-1986